

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Комитет по делам  
изобретений и открытий  
при Совете Министров  
СССР

# О П И С А Н И Е 228016

## ИЗОБРЕТЕНИЯ

### К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Записное от авт. свидетельства № —

Заявлено 07.V.1967 (№ 1153298/23-4)

с присоединением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 08.X.1968. Бюллетень № 31

Дата опубликования описания 12.V.1969

Кл. 12o, 21

МПК C 07c

УДК 547.391.3-312.07  
(088.8)

Авторы  
изобретения

А. А. Гололобова и О. М. Слепцова

Заявитель

BEST AVAILABLE COPY

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНГИДРИДА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

1

2

Данное изобретение относится к усовершенствованию способа получения метакрилового ангидрида, являющегося ценным мономером в производстве акрилатных полимеров.

Известен способ получения ангидрида метакриловой кислоты взаимодействием метакриловой кислоты с ее хлорангидридом в присутствии пиридина в среде серного эфира при температуре 0—5°C. Выход продукта 72—78% от теории. Применение серного эфира, образующего взрывоопасные смеси с воздухом, в промышленном производстве нежелательно. Кроме того, для достижения низких температур необходимо специальное охлаждающее устройство.

По способу, согласно изобретению, процесс ведут в среде толуола при температуре 10—25°C, что позволяет применить обычную проточную воду для охлаждения, а также ликвидирует взрывоопасность производства. Процесс ведут следующим образом.

Метакриловую кислоту (1,04 моль), пиридин (1,2 моль), 175 мл толуола, 0,1 г полухлористой меди загружают в реактор емкостью 1 л и охлаждают до 12±2°C. Затем в течение 1 час при интенсивном перемешивании добавляют хлорангидрид. Температура реакционной массы в реакторе по время дозирования хлорангидрида метакриловой кислоты 10—20°C (лучше 15—18°C). После прибавления реакционной

массы в реакторе около 2—3 час.

Образовавшуюся соль — солянокислый пиридин растворяют в реакторе раствором соляной кислоты (1:3), для чего последний добавляется в реактор. Затем сырец промывают охлажденным раствором соляной кислоты (1:3) и дистиллированной водой, отгоняют толуол в вакууме 2—7 мм. Готовый продукт выделяют ректификацией на колонке мощностью 6—10 теоретических тарелок при флегмовом числе 4. Целевую фракцию отбирают при температуре 74°C и остаточном давлении 4 мм рт. ст.

Пример 1. В четырехтрубный реактор, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 90 г метакриловой кислоты, 95 г пиридина и 175 мл толуола. Смесь охлаждают током холодной воды до 12±2°C, затем при интенсивном перемешивании в течение 1 час прибавляют 104,5 г хлорангидрида метакриловой кислоты (температура в реакторе по мере прибавления хлорангидрида повышается с 12 до 25°C). После этого смесь перемешивают в течение 1 час при температуре 12±2°C и 1 час при комнатной температуре. Выпавшую кислосолонную соль растворяют непосредственно в реакторе 100 мл охлажденного раствора соляной кислоты (1:3). Верхний слой отделяют и снова промывают 100 мл раствора соляной кислоты (1:3).

+49 89 172284

228016

а затем два раза по 100 мл дистиллированной воды. Получают 287 г верхнего слоя, из которого отгоняют толуол вместе с водой при остаточном давлении 77 мм рт. ст. Сырец в количестве 133 г подвергают ректификации.

Ректификацию сырого ангидрида метакриловой кислоты ведут на стеклянной ректификационной колонке эффективностью 6—7 теоретических тарелок.

При температуре 60—65°C и вакууме 4 мм рт. ст. начинается отбор I фракции при флег-

мовом числе 4. Количество первой фракции около 10—15 об. % (от объема взятого на ректификацию сырья). После повышения температуры парах до 73—74°C при остаточном давлении 4 мм рт. ст. отбирают целевую фракцию — II фракцию — при флегмовом числе 2.

Получают 98,5 г чистого ангидрида метакриловой кислоты, характеризующегося физико-химическими свойствами, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Способ получения ангидрида метакриловой кислоты	Количество фракции, г	Анализ I фракции						Количество II фракции, г	Анализ II фракции — целевой						
		$d_{40}^{20}$	$d_{40}^{20}$	температура закипания, °C	Cl, %	число омыления KOH, г	15		$d_{40}^{20}$	$d_{40}^{20}$	температура закипания, °C	Cl, %	число омыления KOH, г	перекисное число, мг $I_2$ /г	остаточная кислота, %
Известный	13,4	1,0344	1,4515	37,6	>1	697,0	20	97,7	1,0307	1,0320	29,0	0,01	731,0	0,007	1,35
Предлагаемый	14,2	1,0282	1,4540	28,8	0,0295	725,5	20	98,5	1,0320	1,4545	27,3	0,01	736,4	0,000145	0,44

Пример 2. Опыт проводят аналогично примеру 1.

В реакцию берут (в г):  
 Метакриловая кислота 90  
 Пиридин 95  
 Толуол, мл 175  
 Хлорангидрид метакриловой кислоты 104,5

После синтеза получают 301 г сырья.

Анализ сырья:

Число омыления 338,8.

Содержание, %:

хлор 0,146  
 метакриловая кислота (МАК) 0,72  
 метакриловый ангидрид (МАН) 46,3

Выход ангидрида метакриловой кислоты по сырому продукту 139,3% (90,5% от теоретического).

В результате отгонки выделяют 165 мл толуола, который может быть использован для синтеза, и 143,5 г сырья.

Анализ сырья:

Число омыления 723,5.

Содержание, %:

хлор 0,85  
 МАК 0,3  
 МАН 97,0

На ректификацию берут 143,5 г сырья. Получают 18,2 г I фракции и 104,0 г II фракции — целевой.

В табл. 2 приведены полученные результаты.

Таблица 2

Показатель	I фракция	II фракция*
$d_{40}^{20}$	1,4540	1,4550
$d_{40}^{20}$	1,0310	1,0309
Температура закипания, °C	30,3	27,2
Число омыления	720	727,7
Содержание хлора, %	0,064	Нет
Перекисное число	—	0,003

\* Пиридин отсутствует.

Общий выход ангидрида метакриловой кислоты 73%. Выход готового продукта по II фракции 67,4%.

При повторном использовании толуола общий выход ангидрида метакриловой кислоты повышается на 3—4%.

Предмет изобретения

1. Способ получения ангидрида метакриловой кислоты путем взаимодействия метакриловой кислоты с ее хлорангидридом в присутствии пиридина в среде органического растворителя при охлаждении с последующим выделением целевого продукта, отличающийся тем, что с целью упрощения процесса, последний ведут в среде толуола.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что охлаждение ведут преимущественно до температуры ниже 10°C.

Составитель: Г. Б. Андюков

Редактор: Л. А. Ушакова Техред: А. А. Камышников Корректор: Г. И. Плешакова

Заказ 56... Подписано в печать...

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ И НЕФТИ

Москва, Центральный район, Серовский пер.